

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

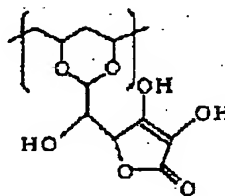
PUBLICATION NUMBER : 09328521
 PUBLICATION DATE : 22-12-97
 APPLICATION DATE : 07-06-96
 APPLICATION NUMBER : 08168639

APPLICANT : TOPPAN PRINTING CO LTD;

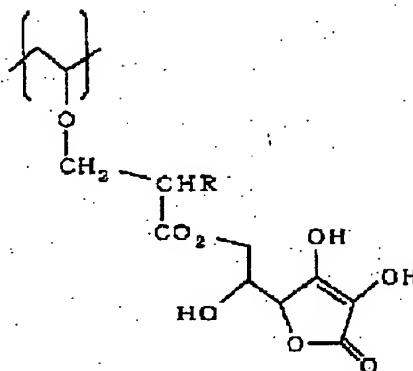
INVENTOR : YOSHINAGA MASANOBU;

INT.CL. : C08F 16/06 C08F 8/28

TITLE : L-ASCORBATE-MODIFIED POLYVINYL
 ALCOHOL AND PRODUCTION
 THEREOF



I



II

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an L-ascorbate-modified PVA which can be synthesized by a simple and convenient process and is an oxygen-reducing polymer which has specific structural units, is useful as a main ingredient of a deoxidizing material, and is excellent in oxygen absorption capability.

SOLUTION: This modified PVA has structural units represented by formula I or II (wherein R is H or CH₃). The modified PVA having structure units represented by formula I is obtd. by acetalizing PVA with an aldehyde compd. which is obtd. by oxidizing the hydroxyl group at the 6-position of L-ascorbic acid with an oxidizing agent comprising chromium oxide-pyridine complex or a mixed oxidizing agent comprising pyridinium chlorochromate and sodium acetate. The modified PVA having structural units represented by formula II is obtd. by dissolving (meth)acrylic acid in a conc. sulfuric acid, adding L- ascorbic acid to the resultant soln. to esterify the hydroxyl group at the 6-position of L-ascorbic acid with (meth)acrylic acid, and copolymerizing the resultant ester compd. with PVA in the presence of cerium ammonium nitrate.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

AQ

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-328521

(43) 公開日 平成9年(1997)12月22日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 F

16/06

8/28

識別記号

MKV

MGZ

庁内整理番号

F I

C 0 8 F

16/06

8/28

技術表示箇所

MKV

MGZ

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平8-168639

(22) 出願日

平成8年(1996)6月7日

(71) 出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72) 発明者 吉永 雅信

東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印

刷株式会社内

(74) 代理人 弁理士 田沼米 登 (外1名)

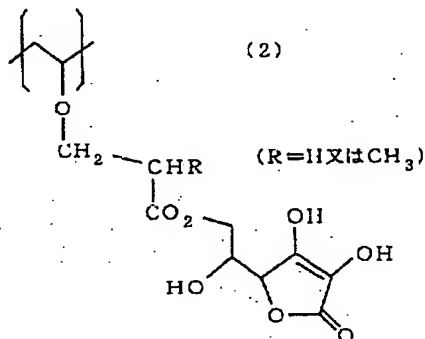
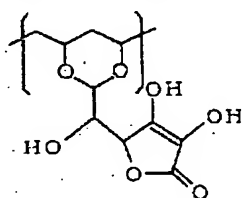
(54) 【発明の名称】 L-アスコルビン酸変性ポリビニルアルコール及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 酵素や酸クロライドを利用することなく、簡便な手法により主鎖にL-アスコルビン酸ユニットが導入された高分子を提供できるようにする。

【解決手段】 L-アスコルビン酸変性ポリビニルアルコールは、式(1)又は式(2)

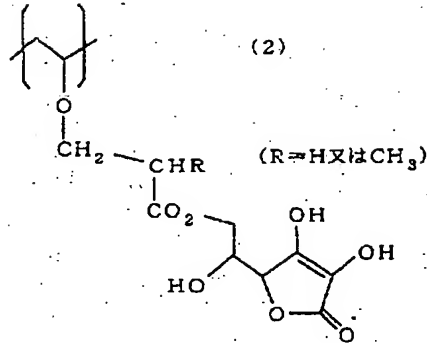
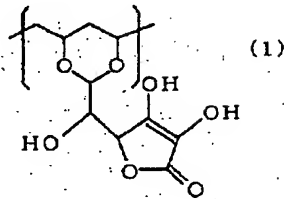
【化1】



で表される構造部分を有する。

【特許請求の範囲】

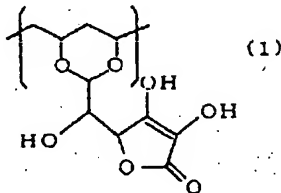
【請求項1】 式(1)又は式(2)



で表される構造部分を有するL-アスコルビン酸変性ポリビニルアルコール。

【請求項2】 酸化クロム-ピリジン錯体からなる酸化剤又はクロクロム酸ピリジニウムと酢酸ナトリウムとの混合酸化剤でL-アスコルビン酸の6位の水酸基を酸化してアルデヒド基に変換し、得られたアルデヒド化合物でポリビニルアルコールをアセタール化することを特徴とする式(1)

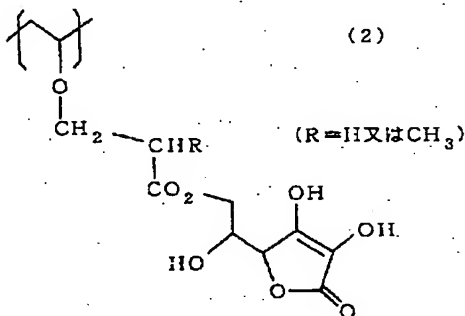
【化2】



で表される構造部分を有するL-アスコルビン酸変性ポリビニルアルコールの製造方法。

【請求項3】 濃硫酸中に(メタ)アクリル酸を溶解させ、その溶液にL-アスコルビン酸を添加することによりL-アスコルビン酸の6位の水酸基を(メタ)アクリル酸でエステル化し、得られたエステル化合物とポリビニルアルコールとを硝酸セリウムアンモニウムの存在下で重合させることを特徴とする式(2)

【化3】



で表される構造部分を有するL-アスコルビン酸変性ポリビニルアルコールの製造方法。

【請求項4】 請求項1記載のL-アスコルビン酸変性

ポリビニルアルコールを含有する脱酸素材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、酸素還元性高分子として有用なL-アスコルビン酸変性ポリビニルアルコール及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来よりL-アスコルビン酸は、酸素を還元するその性質を利用して、酸化防止剤の主成分として、あるいは脱酸素材料の主成分として使用されている。

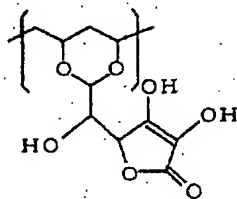
【0003】ところで、L-アスコルビン酸は、非常に高い水溶性を有し、しかも酸化に対する安定性が著しく低いために取扱性が劣るという問題があった。

【0004】このため、L-アスコルビン酸をエチレン-酢酸ビニル共重合体(EVA)に練り込んだ酸素吸収性ポリマー材料を脱酸素材料として使用することが試みられたが、酸素吸収能の点で十分でなく、また、L-アスコルビン酸が高分子鎖に結合していないので耐水性や耐溶媒性が不十分という問題があった。また、練り込み時の加熱によりL-アスコルビン酸が分解することが懸念される。

【0005】そこで、L-アスコルビン酸の耐水性や酸化安定性を改善する目的で、高分子鎖にL-アスコルビン酸セグメントを導入することが試みられている。このようなL-アスコルビン酸セグメントが導入された酸素還元性高分子を製造するために必要なモノマーとしては、L-アスコルビン酸の6位の水酸基に重合性の官能基が導入されたL-アスコルビン酸メタクリル酸エステルモノマーを挙げることができ、これらは(a)メタクリル酸エノールエステルとL-アスコルビン酸とをリパーゼの存在下で反応させる方法、(b)メタクリル酸クロライドとL-アスコルビン酸とを塩基性化合物の存在下で反応させる方法、(c)メタクリル酸無水物とL-アスコルビン酸とを塩基性縮合剤の存在下で反応させる方法により製造することが提案されている(特開平5-331157号公報)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述の方法(a)の場合、酵素反応を利用しているために大量生産が困難であり、方法(b)の場合、原料として使用する酸クロライドの皮膚や粘膜に対する刺激性が高く、しかも加水分解しやすく取扱性が低く、また、方法(c)の場合、反応系内の酸素の影響のために高い再現性でL-アスコルビン酸メタクリル酸エステルモノマーを製造することが困難である。そのために、従来より、簡便な手法により、高分子鎖にL-アスコルビン酸で変性した構造を導入することが求められていた。



(1)



(2)

【0007】本発明は、以上の従来技術の問題を解決しようとするものであり、酵素や酸クロライドを利用することなく、簡便な手法により主鎖にL-アスコルビン酸ユニットが導入された高分子を提供できるようにすることを目的とする。

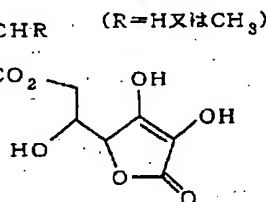
【0008】

【課題を解決するための手段】上述の目的は、以下の本発明により解決される。

【0009】即ち、本発明は、式(1)又は式(2)

【0010】

【化4】



で表される構造部分を有するL-アスコルビン酸変性ポリビニルアルコール(以下、式(1)又は(2)のL-アスコルビン酸変性ポリビニルアルコールと略記する。)を提供する。

【0011】また、本発明は、酸化クロム-ピリジン錯体からなる酸化剤又はクロクロム酸ピリジニウムと酢酸ナトリウムとの混合酸化剤でL-アスコルビン酸の6位の水酸基を酸化してアルデヒド基に変換し、得られたアルデヒド化合物でポリビニルアルコールをアセタール化することを特徴とする式(1)のL-アスコルビン酸変性ポリビニルアルコールの製造方法を提供する。

【0012】また、本発明は、濃硫酸中に(メタ)アクリル酸を溶解させ、その溶液にL-アスコルビン酸を添加することによりL-アスコルビン酸の6位の水酸基を(メタ)アクリル酸でエステル化し、得られたエステル化合物とポリビニルアルコールとを硝酸セリウムアンモニウム存在下で重合させることを特徴とする式(2)のL-アスコルビン酸変性ポリビニルアルコールの製造方法を提供する。

【0013】更に、本発明は、上述のL-アスコルビン酸変性ポリビニルアルコールを含有する脱酸素材料を提供する。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0015】本発明の式(1)又は(2)のL-アスコルビン酸変性ポリビニルアルコールは、その水酸基にL-アスコルビン酸残基が導入されている。しかも、酸素の還元が大きく寄与すると考えられているL-アスコ

ルビン酸残基の2位と3位との水酸基はそのまま保持されている。従って、このL-アスコルビン酸変性ポリビニルアルコールは酸素還元性高分子となる。

【0016】本発明の式(1)のL-アスコルビン酸変性ポリビニルアルコールは、次のように製造することができる。

【0017】ピリジン0.1~0.5モルを含むジクロロメタン100~250ml/DMSO100~250mlに無水クロム酸0.05~0.25モルを加えて、窒素雰囲気下で室温で0.5~2時間攪拌後、反応系を0℃に冷却し、L-アスコルビン酸0.01モルのDMSO溶液20~100mlを滴下する。ここで、酸化クロム-ピリジン錯体に代えて、クロクロム酸ピリジニウムと酢酸ナトリウムとの混合酸化剤(モル比1:1~1:2(重量比))を使用してもよい。

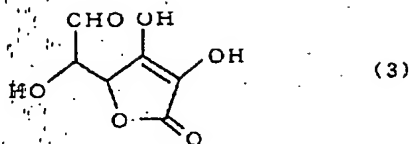
【0018】滴下終了後5~30℃で反応液を2~6時間攪拌して反応させる。

【0019】反応終了後、沈殿物を分別し、母液を40℃以下の温度で減圧濃縮し、濃縮物を再度、メタノールなどの低級アルコール等に溶解させ、不溶解物を取り除いた。得られた溶液を、大量のエーテル中に注ぎ入れる。

【0020】生じた沈殿物を減圧下で乾燥することにより、L-アスコルビン酸の6位の水酸基が酸化された式(3)

【0021】

【化5】



のアルデヒド化合物が得られる。

【0022】次に、このアルデヒド化合物0.01モルに対して、触媒量の酸（例えば、濃硫酸）の存在下で60～70℃に加温したポリビニルアルコール3.0～26.0gと水50～500mlと低級アルコール25～250mlとの混合物を添加してアセタール化反応を行う。反応終了後、反応液を大量のアセトンなどの溶媒に注ぎ入れ、得られた沈殿物をアセトンで十分に洗浄した後に乾燥することにより式(1)のL-アスコルビン酸変性ポリビニルアルコールが得られる。

【0023】また、本発明の式(2)のL-アスコルビン酸変性ポリビニルアルコールは次のように製造することができる。

【0024】まず、濃硫酸140ml中に(メタ)アクリル酸0.01～0.1モルを、5～30℃で0.5～2時間攪拌しながら溶解させる。

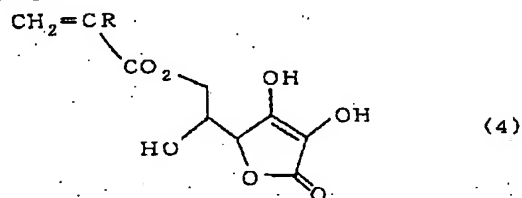
【0025】次に、この溶液に、L-アスコルビン酸0.01～0.1モルを少量づつもしくは数回に分けて添加し、添加後に5～30℃の温度で6～24時間反応させる。

【0026】反応終了後、反応液を氷中に徐々に注ぎ入れ、生じた油状物をエーテル等で抽出し、抽出液を飽和食塩水500～1000gで洗浄した後に乾燥硫酸ナトリウムなどで乾燥する。

【0027】硫酸ナトリウムを除去し、得られたエーテル層を常法により濃縮することにより、L-アスコルビン酸の6位の水酸基が(メタ)アクリル酸でエステル化した式(4)のL-アスコルビン酸(メタ)アクリル酸エステルの粗生成物が得られる。

【0028】

【化6】



(R=H又はCH₃)

この粗生成物の精製は、例えば、シリカゲルなどを担体とするカラムクロマトグラフィー技術を利用することにより行うことができる。この場合、L-アスコルビン酸誘導体の重合を防止するために、カラムに冷却装置を取り付けることが好ましい。

【0029】次に、得られたL-アスコルビン酸(メ

タ)アクリル酸エステル0.01モルに対して、ポリビニルアルコール0.5～2.5gと水50～250mlとを添加し、溶解させ、その溶液に窒素雰囲気下で硝酸セリウムアンモニウム硝酸水溶液(0.1モル/l)2.5～20モルをゆっくりと添加し、5～30℃の温度で2～6時間重合させる。

【0030】反応終了後、反応液を大量のアセトンに添加し、得られた沈殿物を濾過し、洗浄し、乾燥することにより式(2)のL-アスコルビン酸変性ポリビニルアルコールが得られる。

【0031】本発明のL-アスコルビン酸変性ポリビニルアルコールは、その良好な酸素還元能(酸素吸収能)を利用して脱酸素材料の酸素吸収成分として好ましく使用することができる。この脱酸素材料を構成する他の成分としては、特に制限はなく、酸素吸収成分として本発明の酸素還元性高分子を使用する以外は、従来の脱酸素材料の配合組成に準じて構成することができる。

【0032】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0033】実施例1

フラスコ(200ml)に、ピリジン4.0gを含むジクロロメタン/DMSO溶液(50ml/50ml)を入れ、無水クロム酸2.5gを少しずつ加えた。窒素雰囲気下で室温で1時間攪拌後、反応系を0℃に冷却し、L-アスコルビン酸0.44gを含むDMSO溶液10mlを滴下する。滴下終了後、室温で反応液を4時間攪拌して反応させた。

【0034】反応終了後、沈殿物を濾別し、濾液を40℃以下の温度で減圧濃縮し、濃縮物を再度、メタノールに溶解させ、不溶解物を取り除き、得られた溶液を、大量のエーテル中に注ぎ入れ、生じた沈殿物を減圧下で乾燥することにより、L-アスコルビン酸の6位の水酸基が酸化された式(3)のアルデヒド化合物を収率35%で得た。

【0035】次に、このアルデヒド化合物3.5gを、触媒量の酸(例えば濃硫酸)の存在下で60～70℃に加温したポリビニルアルコール(重合度1700、ケン化度98.5モル%)6.5gと水150mlとメタノール50mlとの混合物に添加してアセタール化反応を行った。

【0036】なお、添加終了後に熱水(70℃)5mlと触媒量の濃硫酸とを更に添加し、室温で2時間攪拌した。

【0037】反応終了後、反応液を大量のアセトンに注ぎ入れ、得られた沈殿物をアセトンで十分に洗浄した後に乾燥することにより式(1)のL-アスコルビン酸変性ポリビニルアルコールを反応率65%で得た。

【0038】実施例2

酸化クロム-ピリジン錯体に代えて、クロロクロム酸ピ

リジニウムと酢酸ナトリウムとの混合酸化剤（1:1（モル比））6.6gを使用する以外は、実施例1と同様の操作により式（1）のL-アスコルビン酸変性ポリビニルアルコールを反応率50%で得た。

【0039】実施例3

フラスコ（200ml）に、濃硫酸を140ml投入し、そこへアクリル酸2.9gをゆっくりと添加し、室温で攪拌して溶解させた。1時間攪拌した後に、この溶液に、5分毎にL-アスコルビン酸1.4gを5回添加した。添加後、室温で24時間反応させ、終了後反応液を水中に注ぎ入れた。

【0040】この水溶液を3回エーテルで抽出し、そのエーテル液を飽和食塩水で洗浄した後、硫酸ナトリウムで乾燥した。

【0041】エーテル溶液から硫酸ナトリウムを除去した後、エーテル液を減圧濃縮し、得られた濃縮液を、10℃以下でシリカゲルクロマトグラフィ処理して精製することによりL-アスコルビン酸アクリル酸エステルを約15%の収率で得た。

【0042】次に、L-アスコルビン酸アクリル酸エステル4.6gと、ポリビニルアルコール（重合度1700、ケン化度98.5モル%）2.0gとを水100mlに溶解させ、窒素雰囲気下で、その溶液に硝酸セリウムアンモニウム硝酸水溶液（0.1モル/l）5mlをゆっくりと添加し、室温で3時間重合させた。

【0043】反応終了後、反応液を大量のアセトンに添加し、得られた沈殿物をろ過し、洗浄し、乾燥することにより式（2）のL-アスコルビン酸変性ポリビニルアルコールを重合率75%で得た。

【0044】実施例4

実施例1で得られた式（1）のL-アスコルビン酸変性ポリビニルアルコール1gをフィルム状に成形することにより脱酸素材料を作製し、それを多孔質フィルム袋（旭化成（株）製）に入れ、更にそれを酸素バリアー材料としてアルミニウムを使用した500mlの容器中に、2mlの水と200mlの空気と共に密封し、密封時（0日）、1日後、3日後及び7日後の密封容器中の酸素濃度（%）を測定した。その結果（サンプル数n=3の平均）を表1に示す。

【0045】実施例5

実施例3で得られた式（2）のL-アスコルビン酸変性ポリビニルアルコール1gをフィルム状に成形することにより脱酸素材料を作製し、それを多孔質フィルム袋（旭化成（株）製）に入れ、更にそれを酸素バリアー材料としてアルミニウムを使用した500mlの容器中に、2mlの水と200mlの空気と共に密封し、密封時（0日）、1日後、3日後及び7日後の密封容器中の酸素濃度（%）を測定した。その結果（サンプル数n=3の平均）を表1に示す。

【0046】比較例1

式（1）のL-アスコルビン酸変性ポリビニルアルコールに代えてL-アスコルビン酸0.1モルをEVA17.6gに練り込みシート状に成形したもの1gを使用する以外は実施例4と同様に脱酸素材料を作製し、密封容器に密封し、その中の酸素濃度を測定した。その結果（サンプル数n=3の平均）を表1に示す。

【0047】

【表1】

		密封容器中の酸素濃度（%）			
		0日	1日後	3日後	7日後
実施例4		20.9	9.26	5.38	4.22
(式(1)のL-アスコルビン酸変性)					
実施例5		20.9	5.15	3.12	2.65
(式(2)のL-アスコルビン酸変性)					
比較例1		20.9	13.61	10.59	8.31
(L-アスコルビン酸+EVA)					

【0048】表1から、実施例4及び5の脱酸素材料は比較例1の脱酸素材料に比べ、酸素吸収能が優れていることがわかる。

【0049】

【発明の効果】本発明によれば、酵素や酸クロライドを

利用することなく、簡便な手法により主鎖にL-アスコルビン酸残基が導入された高分子を提供できる。また、得られる高分子は、良好な酸素還元性を有するので、この酸素還元性高分子を使用することにより、良好な脱酸素能を有する脱酸素材料が得られる。